

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157521
 (43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.CI. C08F 4/658
 C08F 10/00

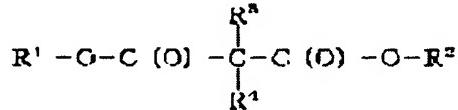
(21)Application number : 06-298609 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK
 (22)Date of filing : 01.12.1994 (72)Inventor : KURODA YASUSHI
 FUSHIMI MASAKI
 TAKAHASHI HIROTOSHI
 INASAWA SHINTARO

**(54) PRODUCTION OF SOLID CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION,
 CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, AND PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solid catalyst component for olefin polymerization, which is nonproblematic in safety and hygienics, and shows high activity and high stereoregularity.

CONSTITUTION: This component is prepared by treating a solid catalyst component prepared by reacting a magnesium compound with a titanium compound and a halogen compound during or after its preparation with at least one electron-donating compound represented by the formula (wherein R₁ and R₂ are each 1-10 C linear or branched hydrocarbon group, provided that they may be the same or different from each other; and R₃ and R₅ are each a 3-20 C saturated hydrocarbon group having at least one sec. or tert. carbon atom, provided that they may be the same or different from each other).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3489889

[Date of registration] 07.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157521

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl.
C 0 8 F 4/658
10/00

識別記号 廣内整理番号
MFG

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-298609
(22)出願日 平成6年(1994)12月1日

(71)出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(72)発明者 黒田 靖
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内
(72)発明者 伏見 正樹
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内
(72)発明者 高橋 広敏
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内
(74)代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

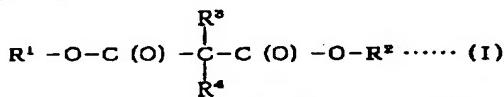
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用固体触媒成分の製造方法、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 安全衛生上の問題を有すること無く、なおかつ高活性、高立体規則性を発現するオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【構成】 マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン化合物の反応による固体触媒成分の形成時もしくは成形後に、下記一般式(I)で表される電子供与性化合物の1種または2種以上の存在下で処理を行なうことを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【化1】



(ここでR¹、R²は、炭素数が1～10の直鎖状または分枝状の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。R³、R⁴は、それぞれ1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含む炭素数が3～20の飽和炭化水素基或いは環状飽和炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。)

(A) 固体触媒成分

〔T1化合物〕

Mg化合物

ハロゲン化合物

電子供与性化合物

R⁵

R¹ - O - C(O) - C(R³) - C(O) - O - R² ... (I)

R⁶

(ここでR¹、R²は、炭素数が1～10の直鎖状または分枝状の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。R³、R⁶は、それぞれ1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含む炭素数が3～20の飽和炭化水素基或いは環状飽和炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。)

接触 オレフィン

(B) 有機アルミニウム化合物

〔有機アルミニウム化合物〕

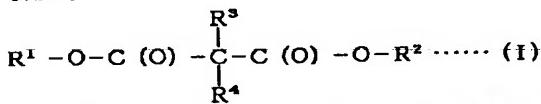
(C) 第三成分

電子供与性化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン化合物の反応による固体触媒成分の成形時もしくは成形後に、下記一般式(I)で表される電子供与性化合物の1種または2種以上の存在下で処理を行なうことを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【化1】



(ここでR¹、R²は、炭素数が1～10の直鎖状または分枝状の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。R³、R⁴は、それぞれ1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含む炭素数が3～20の飽和炭化水素基或いは環状飽和炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。)

【請求項2】 一般式(I)で表される電子供与性化合物のR¹、R²が、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、2-エチルヘキシル基の中から選ばれる同一もしくは異なった炭化水素基であり、かつ、R³、R⁴が、炭素数が3～10の同一もしくは異なった飽和炭化水素基で、それれ1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含んでいることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【請求項3】 一般式(I)で表される電子供与性化合物のR¹、R²が、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基の中から選ばれる同一もしくは異なった炭化水素基であり、かつ、R³がイソブロピル基であり、R⁴がイソベンチル基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用固体触媒成分の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分及び有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかに記載の方法で得られるオレフィン重合用固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、第3成分として電子供与性化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項6】 第3成分である電子供与性化合物として、アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種を用いる請求項5記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項7】 請求項4ないし6のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン類を重合するオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレン、α-オレフィンの単独重合体あるいはこれらの共重合体を製造する

ためのオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、触媒成分としてマグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン化合物及び電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒成分が数多く提案されている。これらの触媒は、オレフィンの重合に於て高い活性を有するとともに、α-オレフィンの重合に於ては高い立体特異性を発現することも良く知られている。とりわけ、上記固体触媒成分を調整する際に、フタル酸エステル化合物を代表例とする芳香族エステルを電子供与性化合物として使用した場合、優れた性能を発現することも知られている。しかしながら、芳香環を有する化合物は安全衛生上の問題から使用を敬遠されている。

【0003】 マロン酸エステルの誘導体を電子供与性化合物として用いる方法も報告されている。例えば、特開平6-122716では、後述の本発明における一般式(I)のR³とR⁴がつながり、環を成している構造の化合物を提案している。また、特開平6-279517では、上記一般式(I)のR³、R⁴のどちらか一方あるいは両方が直鎖状の炭化水素基であるもの、R³、R⁴のどちらか一方あるいは両方が水素であるもの、R³、R⁴のどちらか一方が芳香環を含む炭化水素基であるものを提案している。これらの方法では、収率が著しく低下する。他の非芳香族ジエステル化合物を電子供与性化合物とする方法についても報告されているが(特開平3-124705、特開平3-168207)、これらの方法は、高立体規則性重合体を高収率で得るには必ずしも十分に満足しうるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は電子供与性化合物として安全衛生上の問題を有することなく、なおかつ高活性、高立体特異性を発現するオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

【0005】

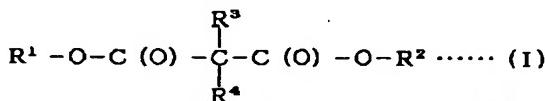
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために種々検討した結果、マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン化合物の反応による固体触媒成分の形成時もしくは形成後に、下記一般式(I)で表される電子供与性化合物の存在下で処理を行なうことを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分を用いて、オレフィンを重合または共重合することにより、前記のごとき問題をことごとく解決してオレフィン重合体を製造できることを見いたし本発明を完成した。

【0006】 以下、本発明に係るオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法について具体的に説明する。本発明に係るオレフィン重合用固体触媒成分は、マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン化合物の反応による固体触媒成

3

分の形成時もしくは成形後に、下記一般式(1)で表される電子供与性化合物の1種または2種以上の存在下で処理を行なうことにより得られる。

〔化2〕



(ここでR¹、R²は、炭素数が1～10の直鎖状または分枝状の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。R³、R⁴は、それぞれ1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含む炭素数が3～20の飽和炭化水素基或いは環状飽和炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。)

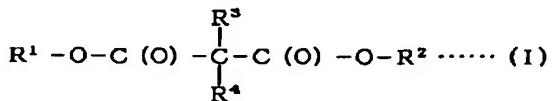
〔0007〕本発明に於て使用されるマグネシウム化合物としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム：エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウムのようなアルコキマグネシウム；ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩：ブチルエチルマグネシウムのようなアルキルマグネシウム等を例示することが出来る。また、これらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。好ましくは、ハロゲン化マグネシウムを使用するもの、もしくは触媒形成時にハロゲン化マグネシウムを形成するものである。更に好ましくは、上記のハロゲンが塩素であるものである。

【0008】本発明に於て使用されるチタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタン等のハロゲン化チタン：チタンブトキシド、チタンエトキシド等のチタンアルコキシド：フェノキシチタンクロライド等のアルコキシチタンハライド等を例示することが出来る。また、これらの化合物の二種以上の混合物であっても良い。好ましくは、ハロゲンを含む四価のチタン化合物であり、特に好ましくは四塩化チタンである。

【0009】本発明に於て使用されるハロゲン含有化合物は、ハロゲンがフッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素であり、実際に例示される具体的化合物は、触媒調製法に依存するが、四塩化チタン、四臭化チタン等のハロゲン化チタン、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素等のハロゲン化ケイ素、三塩化リン、五塩化リンなどのハロゲン化リン等、2,2,2-トリクロロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール等のハロゲン含有アルコールが代表的な例であるが、調製法によってはハロゲン化炭化水素、ハロゲン分子、ハロゲン化水素酸（例えば、 HCl 、 HBr 、 HI 等）を用いても良い。

【0010】本発明に於て使用される電子供与性化合物は一般式(I)で表わされる化合物である。

【化3】



式中、R¹、R²は、炭素数が1～10の直鎖状または分枝状の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。更に好ましくは炭素数が1～8の炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ブチル基、イソブチル基、タシリーブチル基、2-エチルヘキシル基である。

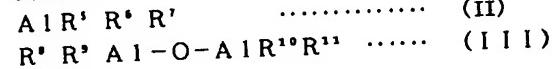
〔0011〕R¹, R² は、それぞれ1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含む炭素数が3～20の飽和炭化水素基或いは環状飽和炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。好ましくは1つ以上の2級炭素或いは3級炭素を含む炭素数が3～10の飽和炭化水素基或いは環状炭化水素基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロベンチルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基等である。

チル、シクロベンチル（2-シクロベンチルエチル）マロン酸ジエチル、シクロベンチル（2-シクロヘキシリエチル）マロン酸ジエチル、シクロヘキシリル（2-シクロベンチルエチル）マロン酸ジエチル、シクロヘキシリル（2-シクロヘキシリルエチル）マロン酸ジエチル、（2-シクロヘキシリルエチル）（2-シクロヘキシリルエチル）マロン酸ジエチル等が例示できる。中でも特に好ましいものが、イソプロピルイソベンチルマロン酸ジエチルである。

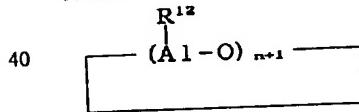
【0013】本発明に於て用いられる触媒調製法は特に
10 限定されるものではないが、ハロゲン化マグネシウム、
ハロゲン化チタン及び(I)式の電子供与性化合物を共
粉碎し、後にハロゲン化処理し、高活性化を図っても良
い。ハロゲン化マグネシウム単独又は、ハロゲン化マグ
ネシウムとケイ素化合物またはリン化合物との共粉碎
後、(I)式の電子供与性化合物共存下、チタン化合物
処理、ハロゲン化処理をしても良い。また、マグネシウ
ムカルボン酸塩またはアルコキシマグネシウムとチタン
化合物、ハロゲン化剤及び(I)式の電子供与性化合物
を熱処理し、高活性化しても良い。ハロゲン化マグネシ
ウムを有機溶媒等に溶解させ、チタン化合物存在下析出
20 時または析出後、(I)式の電子供与性化合物を作用さ
せてても良い。また、アルキルマグネシウムにハロゲン化
剤を作用させる際、(I)式の電子供与性化合物、チタ
ン化合物を調製過程に加えることによって調製した触媒
でも良い。

(I) 式の電子供与性化合物の触媒中残存量は調製法にもよるが、(I)式の電子供与性化合物をE. D. と略記すると、チタン：マグネシウム：E. D. (モル比)は、
1: 1~1000 : 10^3 ~ 100 の範囲であり、好ましくは、
30 1: 2~100 : 10^4 ~ 10 の範囲である。E. D. がこの範囲より少ないと立体規則性が低下し、逆に多すぎると活性が低下するので好ましくない。

〔0014〕本発明に於ける有機アルミニウム化合物としては代表的なものは下記一般式(II)ないし(IV)で表される。



[化4]



及び／又は



R¹²-(A₁-O-)_nA₁(R¹²)₂ (IV)
 [0015] (II)、(III)式及び(IV)式に於て、
 R'、R°、R'は同一でも異種でもよく、炭素数が多
 くとも12個の炭化水素基、ハロゲン原子または水素原
 子であるが、それらのうち少なくとも一個は炭素水素基
 であり、R'、R°、R¹及びR¹¹は同一でも異種でも
 よく、炭素数が多くとも12個の炭化水素基である。ま

たR¹¹は、炭素数が多くとも12個の炭化水素基であり、nは1以上の整数である。

【0016】(II)式で示される有機アルミニウム化合物のうち代表的なものとしては、トリエチルアルミニウム、トリプロビルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリベキシルアルミニウム及びトリオクチルアルミニウムのごときトリアルキルアルミニウム、更にジエチルアルミニウムハイドライド及びジイソブチルアルミニウムハイドライドのごときアルキルアルミニウムハイドライド並びにジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド及びエチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムハライドが挙げられる。

【0017】また、(III)式で示される有機アルミニウム化合物のうち、代表的なものとしては、テトラエチルジアルモキサン及びテトラブチルジアルモキサンのごときアルキルジアルモキサン類が挙げられる。

【0018】また、(IV)式は、アルミノオキサンを表し、アルミニウム化合物の重合体である。R¹¹はメチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基、ベンチル基等を含むが、好ましくはメチル基、エチル基である。nの値は1～10が好ましい。これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド及びアルキルアルモキサン類が好適であり、特にトリアルキルアルミニウム類が好ましい結果を与えるため好適である。

【0019】重合に使用されるオレフィンとしては、一般には炭素数が多くとも18個のオレフィンであり、その代表例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。重合を実施するにあたり、これらのオレフィンを単独重合してもよいが、二種以上のオレフィンを共重合してもよい（例えば、エチレンとプロピレンとの共重合）。

【0020】オレフィンの重合に於て、重合系に於ける有機アルミニウム化合物の使用量は、一般に10⁻¹ミリモル/L以上であり、10⁻²ミリモル/L以上が好適である。また、固体触媒成分中のチタン原子に対する使用割合は、モル比で一般には0.5以上であり、好ましくは2以上、とりわけ10以上が好適である。なお、有機アルミニウム化合物の使用量が少なすぎる場合には、重合活性の大幅な低下を招く。なお、重合系に於ける有機アルミニウム化合物の使用量が20ミリモル/L以上でかつチタン原子に対する割合が、モル比で1000以上の場合、更にこれらの値を高くしても触媒性能が更に向上することはない。 α -オレフィン重合体の立体規則性を向上させることを目的として使用される前述のチタン含有固体触媒成分を使用すると、非常に少量でもその目的は達成されるのであるが、通常有機アルミニウム化合物1モルに対して0.01～5モル、好ましくは0.01～1の比率で使用

される。

【0021】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製には必要に応じて、電子供与性化合物(D2)が用いられるが、この電子供与性化合物(D2)としては、アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。このうち特にアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

【0022】電子供与性化合物(D2)の使用量は、有機アルミニウム化合物に対するモル比が0.001～5、好ましくは0.01～1の範囲内である。

【0023】アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、エチルイソプロビルジメトキシラン、プロビルイソプロビルジメトキシシラン、ジイソブロビルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソプロビルイソブチルジメトキシシラン、ジ(tert-ブチル)ジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチルプロビルジメトキシシラン、tert-ブチルブチルジメトキシシラン、tert-ブチルイソブチルジメトキシシラン、tert-ブチルイソブチルジメトキシシラン、tert-ブチル(sec-ブチル)ジメトキシシラン、tert-ブチルアミルジメトキシシラン、tert-ブチルヘキシルジメトキシシラン、tert-ブチルヘブチルジメトキシシラン、tert-ブチルオクチルジメトキシシラン、tert-ブチルノニルジメトキシシラン、tert-ブチルデシルジメトキシシラン、tert-ブチル(3,3,3-トリフルオルメチルプロピル)ジメトキシシラン、tert-ブチル(シクロペンチル)ジメトキシシラン、tert-ブチル(シクロヘキシル)ジメトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロビルトリメトキシシラン、イソプロビルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロベンチル(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、イソプロビル(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、tert-ブチル(イソブトキシ)ジメトキシシラン、tert-ブチル

(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシリトリメトキシシラン、テキシリ(i-ブロボキシ)ジメトキシシラン、テキシリ(tert-ブトキシ)ジメトキシシラン等である。

【0024】窒素含有化合物としては、具体的には、2,6-ジイソプロピルビペリジン、2,6-ジイソプロピル-4-メチルビペリジン、N-メチル-2,2,6,6-,テトラメチルビペリジンなどの2,6-置換ビペリジン類、2,5-ジイソプロピルアゾリジン、N-メチル-2,2,5,5-,テトラメチルアゾリジンなどの2,5-置換アゾリジン類、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類等である。リン含有化合物としては、具体的には、トリエチルホスファイト、トリn-ブロビルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチln-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などである。

【0025】酸素含有化合物としては、具体的には、2,2,6,6-,テトラメチルテトラヒドロフラン、2,2,6,6-,テトラエチルテトラヒドロフランなどの2,6-置換テトラヒドロフラン類、1,1-ジメトキシ-2,3,4,5-,テトラクロロシクロヘキサンジエン、9,9-ジメトキシフルオレン、ジフェニルジメトキシメタンなどのジメトキシメタン誘導体等である。

【0026】本発明に係るオレフィンの重合方法では、オレフィン重合用触媒にオレフィンを予備重合させておくことが好ましい。予備重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても異なっていてもよいが、プロピレンを用いることが好ましい。予備重合の際の反応温度は、-20~100°C、好ましくは-20~60°Cの範囲である。予備重合に於ては、水素のような分子量調節剤を用いることができない。予備重合は、オレフィン重合用触媒1g当たり0.1~1000g、好ましくは0.3~500g、特に好ましくは1~200gの重合体が生成するようにならうことが望ましい。重合を実施するにあたり、本発明の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物は重合容器に別個に導入してもよいが、それらを事前に混合してもよい。重合は、不活性溶媒中、液体モノマー(オレフィン)中あるいは気相のいずれでも行なうことができる。また、実用可能な溶融流れを有する重合体を得るために、分子量調節剤(一般には、水素)を共存させてもよい。重合温度は、一般には-10°Cないし180°Cであり、実用的には20°C以上130°C以下である。その他、重合反応器の形態、重合の制御法、後処理方法等については、本触媒系固有の制限はなく、公知の全ての方法を適用することができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例及び比較例に於いてメルトフロー率(すなわち、MFR)は、JIS K-6758-1968に従って測定した。ヘブタンインデックス(すなわち、H.R.)は、得られた重合体を沸騰n-ヘブタンで6時間抽出した後の残量を%で表したものである。各実施例に於て、固体触媒成分の製造及び重合に使用した各化合物(有機溶媒、オレフィン、水素、チタン化合物、マグネシウム化合物等)はすべて実質的に水分を除去したものである。また、固体触媒成分の製法及び重合については、実質的に水分が存在せず、かつ窒素などの不活性雰囲気下で行なった。

【0028】実施例及び比較例で使用した有機アルミニウム化合物及び電子供与性化合物(E.D.)の名称及びそれらの略称あるいは略号をそれぞれ以下に示した。イソプロピルイソベンチルマロン酸ジエチル(A)、ジイソブチルマロン酸ジエチル(B)、ジシクロベンチルマロン酸ジエチル(C)、シクロブタン-1,1-ジカルボン酸ジエチル(D)、イソプロピルマロン酸ジエチル(E)、ジn-ブチルマロン酸ジエチル(F)。

【0029】(実施例1)

固体触媒成分の調製1

無水塩化マグネシウム(市販の無水塩化マグネシウムを乾燥塩化水素ガス気流中で約500°Cに於て15時間焼成乾燥することによって得られたもの)20g(0.21モル)、イソプロピルイソベンチルマロン酸ジエチル13.6g(0.05mol)、四塩化チタン3.0ml及び粉碎助剤としてシリコンオイル(信越化学社製TSS-451, 20cs)3.0mlを乾燥窒素気流下、振動ポールミル用の容器(ステンレス製の円筒型、内容積1L、直径が10mmの磁性ポールを見かけ容積で約50%充填)に入れた。これを振幅が6mmの振動ポールミルに取り付け、15時間共粉碎を行なうことによって共粉碎固体物が得られた。得られた共粉碎物15gを1,2-ジクロロエタン150ml中に懸濁させ、80°Cで2時間攪拌した後、固体部を濾過によって採取し、ヘキサンにて、洗浄中に遊離の1,2-ジクロロエタンが検出されなくなるまで十分洗浄した。これを30°C~40°Cにて減圧乾燥し、ヘキサンを除去後、固体触媒成分を得た。得られた固体触媒成分を分析したところ、この固体触媒成分のチタン原子の含有量は2.4重量%であった。

重合及び生成重合体の物性

内容積3Lのステンレス製のオートクレーブに上記の方法で製造された固体触媒成分を17mg、トリエチルアルミニウム91mg、ジシクロベンチルジメトキシシラン61mgを入れ、ついで760gのプロピレン及び0.1gの水素を仕込んだ。オートクレーブを昇温し、内温を70°Cに保った。1時間後、内容ガスを放出して重合を終結させた。重合結果を表1に示した。

【0030】(実施例2及び3、比較例1~3)電子供

与性化合物として表1に示した化合物を使用した以外は実施例1と同様な方法により固体触媒成分を調製し、重合評価を行なった。結果を表1に示した。

【0031】(実施例4)

固体触媒成分の製造2

9.5 g の無水塩化マグネシウム(実施例1と同様の処理を行なったもの)を50ml のデカンと48.6 ml の2-エチルヘキシリアルコールと共に窒素雰囲気下、丸底フラスコ中で130 °Cで2 時間加熱溶解させた。無水フタル酸2.1 g を加え、更に130 °Cで2 時間加熱した。この溶液を室温まで冷やし、20 ml を滴下ロートに仕込み、30分かけて-20 °Cの80 ml 四塩化チタン中へ滴下し、4 時間で110 °Cまで上昇させた。イソプロビルイソベンチルマロン酸ジエチル 1.36 g (0.005 mol) 及びヘキサン 5 ml の溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、110 °C、2 時間で反応させた。上澄液を除去後、新たに四塩化チタンを80 ml 導入し、110 °Cで2 時間加熱した。ついで、100 ml のデカンで3 回洗浄後、ヘキサンで洗浄し、固体触媒とした。チタン担持量は、2.6 重量%であった。重合及び生成重合体の物性内容積3 L のステンレス製のオートクレーブに上記の方法で調製された固体触媒成分を8.8 mg、トリエチルアルミニウム91 mg、ジシクロベンチルジメトキシシラン61 mgを入れ、ついで760 g のプロピレン及び0.1 g の水素を仕込んだ。オートクレーブを昇温し、内温を70°Cに保った。1 時間後、内容ガスを放出して重合を終結させた。重合結果を表1に示した。

【0032】(実施例5及び6、比較例4~6)電子供与性化合物として表1に示した化合物を使用した以外は実施例4と同様な方法により固体触媒成分を調製し、重合評価を行なった。結果を表1に示した。

【0033】(実施例7)

固体触媒成分の製造3

窒素気流中、十分乾燥した300 ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシム5.0 g、イソプロビルイソベンチルマロン酸ジエチル 1.36 g (0.005 mol) 及び塩化メチレン25 ml を加えた。還流下1 時間攪拌し、次にこの懸濁液を室温の200 ml の四塩化チタン中へ圧送した。徐々に110 °Cまで昇温して2 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、析出後、析出固体を濾別し110 °Cのデカン200 ml で3 回洗浄した。新たに四塩化チタン200 ml を加え、120 °Cで2 時間反応させた。反応終了後、析出固体を濾別し、110 °Cのデカン200 ml で3 回洗浄し、室温下ヘキサンで塩素イオンが検出されなくなるまでヘキサンで洗浄した。この触媒成分のチタン原子量の含有率は3.3 重量%であった。

重合及び生成重合体の物性

内容積3 L のステンレス製のオートクレーブに上記の方法で調製された固体触媒成分を4.6 mg、トリエチルアルミニウム91 mg、ジシクロベンチルジメトキシシラン61 mg を入れ、ついで760 g のプロピレン及び0.1 g の水素を仕込んだ。オートクレーブを昇温し、内温を80°Cに保った。1 時間後、内容ガスを放出して重合を終結させた。重合結果を表1に示した。

法で調製された固体触媒成分を2.5 mg、トリエチルアルミニウム91 mg、ジシクロベンチルジメトキシシラン61 mg を入れ、ついで760 g のプロピレン及び0.1 g の水素を仕込んだ。オートクレーブを昇温し、内温を70°Cに保った。1 時間後、内容ガスを放出して重合を終結させた。重合結果を表1に示した。

【0034】(実施例8及び9、比較例7~9)電子供与性化合物として表1に示した化合物を使用した以外は実施例7と同様な方法により固体触媒成分を調製し、重合評価を行なった。結果を表1に示した。

【0035】(実施例10)

固体触媒成分の製造4

金属マグネシウム12.8 g、オルト蝶酸エチル88 ml (0.53 mol) 及び及び反応開始剤として1,2-ジブロモエタン0.5 ml を加えて懸濁液を55 °Cに保ち、更にヘキサン100 ml とn-ブチルクロリド80 ml (0.80 mol) を溶解した溶液を5 ml 加えて50分間攪拌し、残りを80分かけて滴下した。攪拌下70°Cで4 時間反応を行ない固体状生成物を得た。50°Cでヘキサンにより6 回洗浄した。該固体生成物6.3 g 及びデカン50 ml を反応器に入れ室温で2,2,2-トリクロロエタノール2.0 ml とデカン11 ml の混合溶液を30分で滴下し、終了後80°Cで1時間攪拌した。固体物を濾別後ヘキサン100 ml で4回洗浄しさらにトルエン100 ml で2回洗浄した。該固体物にトルエン40 ml、四塩化チタン60 ml を加え90°Cに昇温し、イソプロビルイソベンチルマロン酸ジエチル2.04 g (0.0075 mol) とトルエン5 ml の溶液を5 分間で滴下した後、120 °Cで2時間攪拌した。その後、固体物を90 °Cで濾別しトルエンで2回90 °Cで洗浄した。さらに該固体物にトルエン40 ml、四塩化チタン60 ml を加え120 °Cで2時間攪拌し得られた固体物を110 °Cで濾別し室温下ヘキサン100 ml で7 回洗浄して固体状チタン触媒成分を得た。

重合及び生成重合体の物性

内容積3 L のステンレス製のオートクレーブに上記の方法で調製された固体触媒成分を4.6 mg、トリエチルアルミニウム91 mg、ジシクロベンチルジメトキシシラン61 mg を入れ、ついで760 g のプロピレン及び0.1 g の水素を仕込んだ。オートクレーブを昇温し、内温を80°Cに保った。1 時間後、内容ガスを放出して重合を終結させた。重合結果を表1に示した。

【0036】(実施例11及び12、比較例10~12)電子供与性化合物として表1に示した化合物を使用した以外は実施例10と同様な方法により固体触媒成分を調製し、重合評価を行なった。結果を表1に示した。

【0037】

【表1】

	E. D.	R R (g-PP/g-Cat·h)	H R (%)	M F R (g/10min)
実施例	A	20,000	98.9	7.3
	B	19,500	98.5	7.5
	C	17,000	98.3	7.5
比較例	D	7,200	90.1	10.2
	E	12,400	90.4	9.9
	F	14,000	91.1	9.5
実施例	A	21,200	98.8	7.8
	B	20,500	98.8	8.1
	C	18,600	97.7	7.4
比較例	D	4,900	91.2	10.6
	E	10,700	90.3	10.3
	F	14,400	91.3	10.3
実施例	A	21,000	98.4	7.4
	B	18,900	98.9	7.8
	C	16,000	98.1	7.2
比較例	D	5,800	90.3	11.1
	E	11,800	90.7	10.1
	F	12,000	91.1	9.7
実施例	A	23,200	98.7	6.9
	B	19,800	97.9	8.2
	C	19,100	98.5	7.2
比較例	D	7,000	89.9	11.3
	E	9,900	91.7	9.6
	F	9,900	89.6	13.5

【0038】

【発明の効果】安全衛生上の問題を有すること無く、な
おかつ高活性、高立体規則性を発現するオレフィン重合
用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン

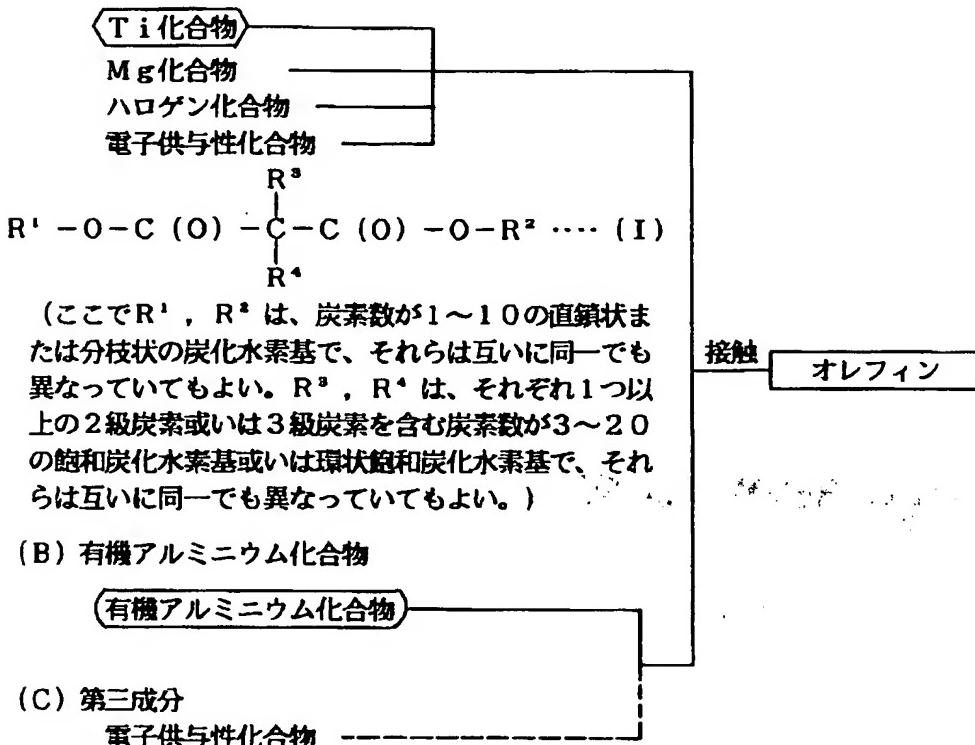
重合体の製造方法を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造工程を示すフローチャート図であ
る。

【図1】

(A) 固体触媒成分



フロントページの続き

(72)発明者 稲沢 伸太郎
 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
 株式会社大分研究所内

This Page Blank (uspto)